



TITLE:

ゾルの流動による異方性に就て

AUTHOR(S):

城野, 和三郎

CITATION:

城野, 和三郎. ゾルの流動による異方性に就て. 物理化学の進歩 1927, 1(4): 489-506

ISSUE DATE:

1927-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45821>

RIGHT:

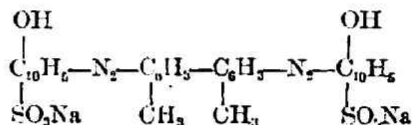
ゴルの流動による異方性に就て

城野和三郎

ゴルを流すことによつて重屈折が現はれるといふことは最初 Disselhorst, Freundlich 及び Leonhars⁽¹⁾ によつて V_2O_5 ゴルに就て發見せられたのである。その後 Zoehrer⁽²⁾ は單に V_2O_5 のみならず石鹼溶液粘土懸濁質、靑酸銀、Benzopurpurin その他多くのゴルが同じ現象を示すことを認めた。Zoehrer は又重屈折するゴルを旋回させると、收斂光線をおいた際の單軸結晶と同じ現象を示すことを發見し、これを重屈折の研究に用ひた。斯くして Zoehrer はゴルの重屈折に關して種々の研究をしてゐるがこれらは次に述べる諸研究によつて一層明かにせられてゐる。

Zoehrer によれば或状態によつては任意に重屈折を有するゴル、及び重屈折しないゴルを得られるが故に、これらの状態を調べれば何が流動異方性の出現及び消失に關係するか、又種々の條件が重屈折するものとししないものとの間で如何に異なるかと略考へ得る様に思はれる。そこで Freundlich, Sehueter 及び Zoehrer⁽³⁾ は Benzopurpurin に就て色々な方法によつて作つたもの又は色々な純粹度のものが重屈折に如何なる状態を示すかを見た。

この色素の構造式は



Zoehrer の方法によつて精製した Benzopurpurin (0.3% NaCl を含む)と Pelet-Jolivet 及び Wo. Ostwald の方法によつて精製した Benzoqurpurin の

(80)

(城野和三郎) ゼルの流動による異方性に就て

ゼルの重屈折を Zocher の所謂旋回法 (Wirbelmethode) によつて研究した。

Zocher はゼルに電解質を添加することによつて重屈折を示すことを認めたが重屈折には必ずしも電解質を必要とするわけではない。充分濃いゼルは純粹な状態で重屈折を示す。これは低温の場合であつて、温度をあけると如何なる濃度のものでも重屈折がなくなる。同じ方法で煮沸したゼルを徐々に冷すと重屈折を回復する速さはゼルの濃度に比例し、0.35% 以下のものは數週間後にも復らなかつた。それ故に電解質がゼルの重屈折に及ぼす影響を見るのにゼルの老熟度 (Alterung) によつて結果が攪亂せられない所の色素含量 0.25% のものを用ひた。

色素を煮沸状態で溶かし、徐々に冷却して作つたゼルを二三日後に使用する。このゼルに一定量の電解質を加へて放置し、一定時間毎に重屈折を測る。その結果は等方性ゼルが異方性を得るには必要なる或極小濃度 (Schwellenwert) があることを示してゐる。凡ての一價の無

第 一 表

無機一價陽イオンと二價陽イオンの作用の比較

度 濃 (Millimol im Liter)	一價陽イオン ($\text{Li, Na, K, Rb, NH}_4$)	二價陽イオン (Mg, Sr, Ba, Cd)
Schwellenwert	10	0.03
Optimum	40	0.2
Zone verminderter Wirksamkeit.....	60—80	0.3—0.7
Zone ernestin Ansteifens der Wirksamkeit (namentlich bei NH_4Cl)	80—100	0.7—0.9
Trübung.....	100	1.0

機陽イオン (Ti, Na, K, Rb, NH₄) 相互の間に多少の差異はあるが大體第一表に示す如き値である。所が電解質の濃度と重屈折とは比例せず或濃度で最適点がある。更に電解質の量が増して或値を越えんと遂にゾルが混濁してくる。即ち凝結に近付く。この附近には更に第二の最適点があるらしく再び重屈折が現はれてくる。一價の陽イオンの鹽化物に就て實驗した結果は大體上述の様であるが陰イオンの方は如何なるものでも影響がない。濃度の小さいゾルでは混濁値及び Schwellenwert は何れも少しく高くなる。又弱い作用のある範圍が廣くなつてくる。

電氣泳動の現象から見れば以上の實驗の範圍に屬する電解質の濃度ではゾルの粒子は負に荷電されてゐる。又 0.25% の色素を含む純粹な重屈折性のないゾルは弱いチンダル光束 (Tyndallkegel) を示すのみであるがそれが加へた電解質の量に比例して強くなる。これに反して重屈折は最適点の濃度のものに先づ現はれ他はこれよりも遅い。この不思議な現象を説明するにはどうしても電解質を加へた際に起る二つの異なる経過を考へなければならない。即ち一つは普通の不規則凝結 (ungeordnete Koagulation) であつて、その速度は Zygmöndy 等によれば電解質の濃度と共に増し而してこの凝結の結果はチンダル光束の強度を増すのである。これに反し重屈折には球形でない粒子が必要である。Zocher⁽²⁾によればこの非球形粒子は均等な單一の大きな結晶ではなくて、本來の粒子が非球形に集合したものの様である。即ち重屈折に關するのは規則的凝結 (geordnete Koagulation) である。併しながら何れの場合も或程度まで電荷を失はなければならない事は同じである。この考へからすれば電解質の濃度の小さい時は兩様の凝結が同様に遅い。最適点附近の濃度では凝結は可成り早くなるが、まだ

(52)

(城野和三郎) ゼルの流動による異方性に就て

兩方同じ様に進み不規則凝結の爲にあまり多くの粒子がとられない。故に重屈折はこの點で最も鋭敏に現はれる。更に電解質の濃度が増せば非常に早く進む所の不規則凝結の爲に多くの粒子が取られ規則的凝結に對しては僅かの濃度しか残されないのである。色素濃度の小さい時は流動重屈折は非常に徐々に現れる。又第二の最適點は不規則に凝結した粒子が二次的に規則的凝結をすることによるらしい。

第一表に示す如く二價の陽イオン相互の間には一價の陽イオンと同様な關係が有り、二價の陽イオンは一價のに比して電解質濃度が非常に小さい値を取るといふことは規則的凝結が電荷に關することから當然である。

多價イオン及び有機陽イオンの場合は混濁と重屈折の最適點とがあまりに接近してゐる故に重屈折がよくわからない。又着色によつても著しく觀察を妨けられる。

以上述べた諸々の事實から重屈折の現はれる経過はゼルの凝結と認められる様な結果になつた。それ故に次には保護ゼルが如何なる作用を有するかを研究したのである。實際 Gelatine, Albumine を加へると電解質によつて起る重屈折を妨害する。色素含量 0.15%, NaCl 50 Millimol/Liter の溶液に純粹な Gelatine を加へた實驗の結果重屈折を妨げるに必要な Gelatine の濃度には一定の極小濃度があつて、更に濃度が増せば不規則凝結即ち混濁が起り、それ以上になれば不規則凝結に對しても亦保護作用を示すらしい。アルコール、アセトン等の脱水性物質を加へると重屈折の現はれる範圍を兩方から狭める。

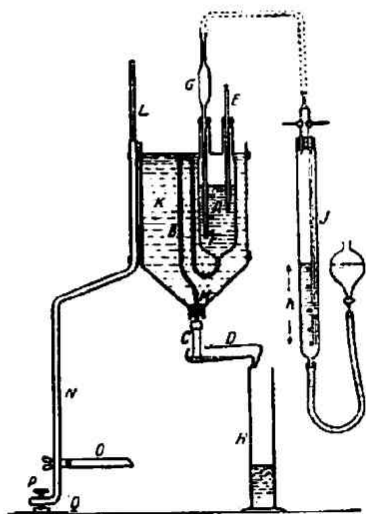
異方性ゼルを熱すれば重屈折が消える。凡て他の條件が同じならば重屈折の消える溫度即ち轉移點は色素含量、電解質含量、ゼルの老熟度以前に於けるのゼルの處理等に關す。加熱によつて等方性になつ

たゾルを徐々に冷すと再び異方性を回復する、その速度は色素及び電解質の濃度に比例する。轉移點のすぐ下の温度では長時間熱しても重屈折が消えない。この現象は或温度以上では異方性が存在し得ない所の結晶性溶液を思はせる。轉移點は色素の濃度及び電解質の濃度に比例して高くなる。轉移點に關して同價の陽イオンは略同じ影響を有し二價の陽イオンは一價のものに比して著しく轉移點を高める。轉移點は又老熱度にも比例し振蕩することにより低くなる。これらの現象から見れば重屈折性ゾルの粒子は一部分一定方向に働く分子力によつて非球形群を作つて凝結してゐる。温度を昇すと熱運動がこの力に打ち勝つて、それが轉移點である。振蕩によつて起る結果もこれから自然に考へられる。即ち轉移點に於ける現象は解膠作用であり解膠作用に對する一價二價多價イオンの關係は上に述べたのと全く同一である。今まで述べた結果は温度の異ると共に多少の相違がある。

限外顯微鏡的研究によれば濃度が特に大きい場合の他非球形粒子の存在を認め得なかつた。これは重屈折に關係する粒子はアミクロンのものであることを示す様である。

Baumwollgelb GX も Benzopurpurin と略同様の關係を示すが只前者は後者よりも規則的凝結の傾向が大きいだけ色々値が違つてくる。

上述の如くゾルの流動異方性に關する種々の研究はあるが何れも殆ど

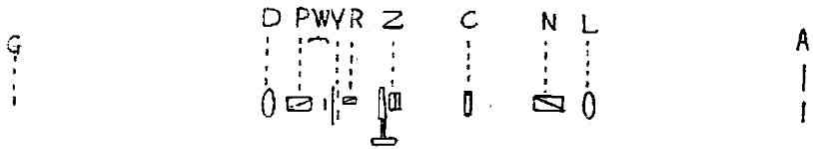


第一圖

(64)

(城野和三郎) ゴルの流動による異方性に就て

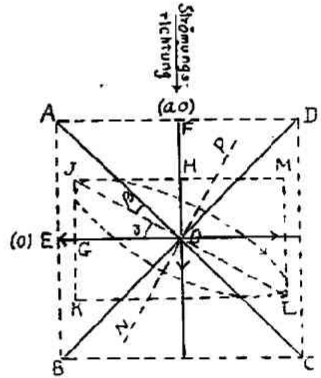
定性的のものに過ぎない。そこで Freundlich, Stapelfeldt 及び Zocher⁽⁴⁾ は V_2O_5 ゴルに就てこれの定量的測定を行つた。用ひた装置は第一圖に示す。C なる矩形の切口を有する管の中を一定温度のゴルを一



第二圖

定速度で流し、これを第二圖に示す如くして観測する。こゝに C はゴルを流す管である。

今 AC の方向の振動面を有する直線偏光が異方性ゴルに入つたとする。(第三圖) これが EO の方向の振動面を有する常光線と FO の方向の非常光線とに分れ而してこれがゴルの中を通ることにより二つの現象が表はれる。即ち一つは EO の方向と FO の方向の吸収が異なる爲に出て来る光は OG 及び OH の振幅を有し $\angle AOT = \beta$ だけ偏光面を廻轉する即ち Dichroismus を示す。今一つは EO と FO の方向で光波の進む速度が異なる爲に出て来る光は或位相の差を示し階圓偏光になる、即ち重屈折を現はすことになる。



第三圖

Babinet の檢光計 (Compensator) を用ひて、零點を m_0 次の零點を m_1 とし、今或異方性物質について得た讀みを m とすれば重屈折 (Δ) は

$$\Delta = \frac{m - m_0}{m_1 - m_0} \lambda$$

(城野和三郎) ゴルの流動による異方性に就て

(85)

$\lambda = 516\mu\mu$ の光に対しては $m_1 - m_0 = 29.92$ であるから

$$\Delta = \frac{m - m_0}{29.92} \lambda$$

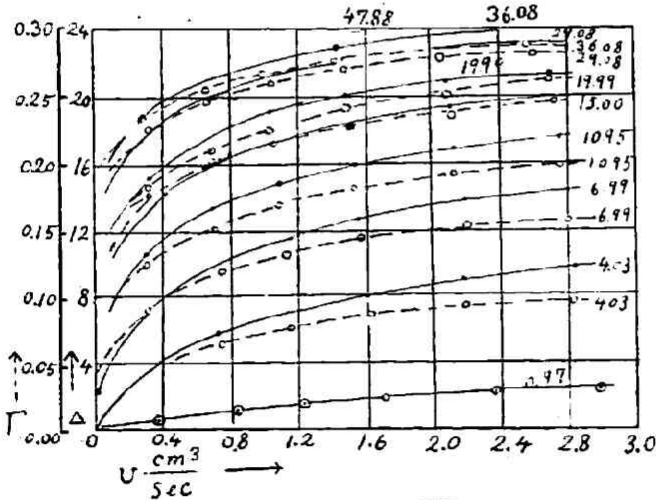
以下用ふるのは相対値 Δ' であつて $\Delta' = (m - m_0)$

Dichroismus(Γ) は OF 及び OE の方向の振幅 $a_{//}$ と a_{\perp} との比で表はされる。

$$\frac{OH}{OG} = \frac{a_{//}}{a_{\perp}} = \tan \gamma = \tan (45 - \beta)$$

非常光線が常光線よりも大なる吸収を受けるのが正の Dichroismus である故に, Dichroismus を $\Gamma = \log \frac{a_{\perp}}{a_{//}}$ で表はす。

流動異方性は第一にゴルを流す速度に關す。若いゴルに於ては重屈折及び Dichroismus はゴルを流す速度と共に殆ど直線的に増す。然るに老熟せるゴルに於ては或點から飽和曲線を示す。第四圖はこれ



第四圖

(86)

(城野和三郎) ゾルの流動による異方性に就て

等の關係を示し、曲線上の數字はゾルの老熟度を日數で示したものである。老熟せるゾルは一定の流動速度に達すれば事實上凡ての粒子が異方性に關係して來て、それ以上速度を増しても變化がない様である。若いゾルはこれに反して飽和狀態に達する前に泡立つてそれ以上の観測を許さない。ゾルの老熟と共に粒子が次第に大きくなつて、容易に一定方向を取り得る様になり、充分古いゾルでは小さい速度で既に事實上の飽和に達してゐる。ゾルの粒子が一定方向の配列をとるのは恐らく内部の摩擦によるのであらう、これによれば併し最初 Zocher によつて發見せられた渦動による十字(Wirbelkreuz)の現象を説明し得ない。これにはどうしてもゾルが彈性を有し、その爲に十字が速度落差 (Geschwindigkeitsgefälle) に應じて一定の角をなすのである考へるのが妥當の様である。十字の角 (Kreuzwinkel) は若いゾルでは約 45° 、古いゾルでは 90° に近い。併し今の實驗の様な場合は速度落差が相當大きく、若いゾルでも 90° に近くなる筈である。故に彈性のみでは説明が充分でない。粒子相互の力従つてそれが原因してゐる所の粒子の大きさが關係を持つことも考へられる。併し結局斯く考へてもどうしても老熟及び流動速度の増すことにより、より多くの V_2O_5 が異方性に關係して來るとせなければならぬ。

重屈折と Dichroismus とは殆ど平行して進むが、 I/I' の比は流動速度の大きくなると共に小さくなる。これは光の二つの振動が單に吸収が異なるのみでなく、又異なる屈折を受け流動方向の振動が強く曲ることによる。それ故に I は流動速度の小さい間は重屈折によつて非常に大きくされるが、速度が増すと重屈折による部分がそれに相應しないのである。速度一定ならば I/I' は時間と共に極小値を通つて一定の最高値に達す。

ゾルの老熟度は異方性に大なる関係あり、新しいゾルでは重屈折が零であり、次第に大きくなつて遂に極大値に達す。今老熟状態を重屈折及び Dichroismus から比較し様とするに當つて、何れのゾルも飽和状態に達することが出来るといふわけではない故に一定の流動速度及び一定の温度で比較せざるを得ないのである。老熟速度に對しては實驗的に次の二次反應速度式があてはまる。

$$\begin{aligned} \text{重屈折に對しては} \quad \frac{d\Delta'}{dt} &= k_d (\Delta'_\infty - \Delta')^2, \\ k_d &= \frac{1}{t} \frac{\Delta'}{\Delta'_\infty (\Delta'_\infty - \Delta')} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Dichroismus に對しては} \quad \frac{dI'}{dt} &= k_r (I'_\infty - I')^2 \\ k_r &= \frac{1}{t} \frac{I'}{I'_\infty (I'_\infty - I')} \end{aligned} \quad (2)$$

極限值 Δ'_∞ , I'_∞ はグラフから求める。

ゾルの老熟速度はゾルを作る原料 NH_4VO_3 の中に存在する不純物によつて變り殊にこの實驗では砒素酸は速度を非常に遅くした。(1)(2)式は各温度に於て夫々よく事實を示し、而して速度恒數の温度による變化は Arrhenius の式によつて與へられる。

$$\ln k_d = -\frac{A_d}{T} + B_d \quad (3)$$

$$\ln k_r = -\frac{A_r}{T} + B_r \quad (4)$$

A_d, A_r は共に 10000 以上で 10° に對する温度係數は 3.9 乃至 4 である。老熟度の極限值は温度に關し温度が低い程大である。極限值に達した所のゾルをうすめると極限值に達すれば凡ての粒子が事實上異方性に關係してゐるといふ考へから當然期待される通り、重屈折及び

(88)

(城野和三郎) ゴルの流動による異方性に就て

Dichroismus は濃度に比例して小さくなる。併しこれを放置すれば更に益々小さくなる。これはうすめた瞬間には平衡状態ではなく次第に一部分眞の溶液に移り行く爲であらう。同じ材料から出發したゾルに就て比較すれば濃度の異なる程異方性の極限值は大きく老熟速度は小さい。鹽酸溶液を以て極限值に達したゾルをうすめると更に高い極限值に達する。

異なる温度で老熟させたゾルでも異なる濃度のものでも、又は異なる出發物から異なる方法で作つたゾルに就ても流動異方性と流動速度の關係を表はす曲線群は略同じ様である(第四圖)。温度が昇ると流動異方性の減する關係は略直線的で、

$$\Delta = -m_d t + n_d \quad (5)$$

$$\Gamma = -m_r t + n_r \quad (6)$$

ここに m_d, n_d, m_r, n_r は老熟度及び濃度に関する恒數で、同じ老熟度に於ては同じ値を持つ。これ等の事柄は老熟の途中如何なるゾルも凡て同じ途を通ることを示す。

以上の諸實驗の結果次の疑問が起つてくる。即ち老熟の際起る變化は凝結であるか結晶であるか、或は又その兩方であるか。Gessner は複雑な結晶成生であると言つてゐる。即ち先づ不安定な V_2O_5 粒子が出來て、それが次第に溶け難い大きな粒子の上に沈澱するのである。所が結晶成生とすれば各結晶面が夫々特有の成長速度を有する故に横の面に比して長さが増して行く現象を説明出來ない。それで考へが規則的凝結に進んで行つたのである。これに對して、Gessner は側面に於ける不純物の吸着が他の面に於けるよりも大きい故に側面の成長が妨げられるのであるといふ事を強調してゐる。砒素酸が老熟速度に及ぼす影響は Gessner のこの説とよく一致する様である。又老熟

速度が二次反應式で示されることから凝結とも結晶成生ともわがらない。又速度恒数の温度係数が大きい事は他の粒子の大きくなる事と比較すれば凝結と考へられない事はないが、純粹の化學反應でも温度係数5位のものも有る故に、この場合もやはり結晶成生と考へてもよからうと思はれるのである。これに就ては更に詳しい説明がある故にこゝでは何れとも決定しないまゝで置く。

次に V_2O_5 ゾルの重屈折は V_2O_5 に本來固有のものであるか、又は等方性粒子が一定配列をなした爲に現はれるものであるかといふ疑問が起る。所が Benzopurpurin などでは負の重屈折を示すことは後者は常に正であるといふのと矛盾する。又第二表のゾルに就て計算すれ

第 二 表

重屈折及び Dichroism の變化による V_2O_5 ゾルの老熟度

V_2O_5 含量 0.38% 流動速度 1.3ccn/sec $t=20^\circ\text{C}$

t(in Tagen)	Δ'	K_d	I'	K_r
2.94	12.4	—	0.151	—
4.87	17.4	0.225	0.219	0.31
7.83	22.3	0.21	0.293	0.34
11.94	27.0	0.20	0.328	0.27
14.93	29.7	0.20	0.352	0.26
18.06	31.8	0.20	0.382	0.29
20.95	33.2	0.20	0.394	0.28
23.06	36.0	0.21	0.469(?)	(0.68)
30.92	36.0	0.20	0.432	0.30
40.02	39.3	0.20	0.444	0.27
47.00	40.56	0.21	0.456	0.28
58.83	41.99	0.21	0.4685	0.29
	$\Delta'_\infty = 49.0$	0.21	$I'_\infty = 0.523$	0.29

(90)

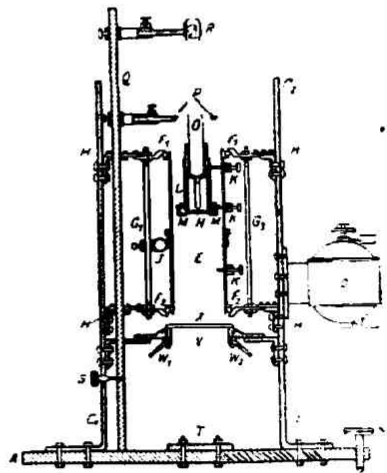
(城野和三郎) ソルの流動による異方性に就て

ば流管の容積 $8.25 \times 0.824 \times 0.063 \text{ cm} = 0.42 \text{ h3ccm}$ の中に 0.001628 瓦の V_2O_5 が存在し、 V_2O_5 の密度 4.5 である故に管の一面に有る V_2O_5 の層の厚さは 0.53μ である。これが回轉度 49 であるから 1μ の厚さの重屈折は 3.1λ に相當する。融解した V_2O_5 を偏光顯微鏡で觀測すれば 1μ に對する重屈折は $2-3\lambda$ になる。斯かる一致はやはり V_2O_5 粒子の固有の重屈折であつて老熟せるゾルでは凡ての粒子が重屈折に與かつてゐると見られる様である。

Freundlich, Stapelfeldt, Zocher^(a) は更に V_2O_5 の異方性を嘗て Zocher^(a) の行つた旋回法 (Wirbelmethode) を用ひて定量的に研究した。Zocher のやつた様に非球形ゾルを廻して交叉した Nicol の下で見れば暗い十字が現はれるが、これは單に Nicol の振動方向に關する一定の方向にのみ現はれるのではなく或角度だけ廻される。裝置は第五圖に示す。

二つの同心圓筒の間にゾルを入れ内側を靜止して外側を廻すのである。

この研究に於ては兩圓筒間の速度落差に比し水平な二つの板の間のそれは非常に小さい故に後者を無視し得る。實驗の結果はゾルの濃度は渦動十字 (Wirbelkreuz) が偏光器の振動方向となす角 (ϕ) に對して殆ど影響がない。 ϕ の大きさに關係するのは速度落差老熟度及び温度である。速度落差が増すと共に ϕ が大きくなる。若いゾルでは測定が確かでないが速度落差の影響はあまりない。又老熟は ϕ を大きくする方向に進む。



第五圖

若いゾルでは φ は 45° に近く老熟せるゾルでは極限值は 90° に近い。 φ に就ても各温度に於て老熟速度は二次反應式で與へられる。

$$\frac{d\varphi}{dt} = k_\varphi(\varphi_\infty - \varphi)^2 \quad k_\varphi = \frac{1}{t} \frac{\varphi - \varphi_0}{(\varphi_\infty - \varphi_0)(\varphi_\infty - \varphi)} \quad (7)$$

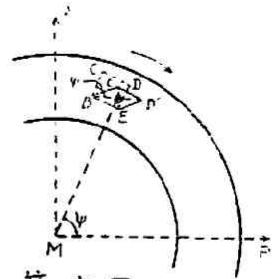
φ_∞ の値は各温度によつて非常に異なる。 k_φ の値の温度による變化に對しては、 φ_∞ が温度によつて變ることを考へに入れると Arrhenius の式がよくあてはまる。温度係数は約 2.3 で、老熟による φ の變化と濃度の間には著しい關係が無い。温度が高くなると φ が小さくなる傾向がある。

斯から渦動十字の現象は如何にして説明せられるか。Zoecher は $\varphi = 90^\circ$ が通常状態であつて、これが速度落差が充分大きく且細長い粒子が充分大きくなつてブラウン運動が小さくなつた時に達せられる値である。所が速度落差が小さく且粒子が小さくて活潑にブラウン運動を行つてゐる間は 90° にはならないと言つてゐる。Mottsmith 及び Langmuir⁽⁶⁾ は φ の變化するのを放射狀の副流に歸してゐるが、併しこの實驗の様な場合にはこれが無く、又深さによつて φ が變らないことと矛盾してゐる。故にこの渦動十字の現象の説明にはゾルの弾性が必要になつてくる。ゾルが弾性を持つてゐる事はニツケル粒子をゾルの中に入れてこれを電磁石で引かせる時の現象から直接證明出来る。弾性が有るとすれば速度落差によりゾルの相隣れる層の間の摩擦の爲に弾性張力が作用する。その爲にゾルの Element が弾性的の變形を受ける。斯く假定して Schwedoff⁽⁷⁾ の考へ方を應用すれば次の様に説明される第六圖に於て二つの弧を二つの圓筒とし、BCDE をゾルの Element とする。弾性限度が小さいとすれば BCDE は少ししか變形を受けない。而して BD の方向に強い引力を CE の方向に強い壓力

(92)

(城野和三郎) ゼルの流動による異方性に就て

を受ける。固体に壓力を加へた時の重屈折の法則から偏光の方向と變形の主軸と一致した所に光の最も弱い所が出来る。故に變形を受けない状態ならば $\varphi=45^\circ$ の時に BD, CE は夫々 MP, MA に平行になる。即ち $\varphi=45^\circ$ の所に暗い十字が出来る。若いゼルでは流体弾性 (Fließelastizität) が小さい故にこの状態に近い。ゼルの Element の弾性限



第六圖

度が大きく又流体弾性が大きければ BCDE は著しく變形を受け BC'D'E になる。この場合は張力及び壓力の方向は BD' 及び C'E である。故に φ が大きくなり暗い十字は MO の方向にある。極限值は BD' が速度落差の方向に直角になつた場合で $\varphi=90^\circ$ である。即ち φ は最大張力の方向と速度落差の方向とのなす角に等しい。 φ が變形の大きに關するるのである故に従つて速度落差によつて變ることがわかる。又古いゼルでは若いゼルよりも流体弾性が大きく、大なる變形を受ける故に、 φ は又老熟度と共に大きくなる。

流体弾性 (δ) は濃度と共に變るが變形に反對する力弾性率 (ξ) も亦濃度と共に變る。變形を τ とすれば Hook の法則により

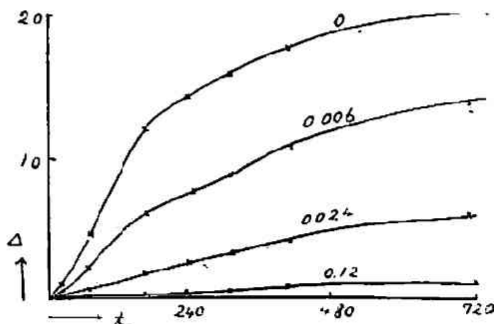
$$\tau = \frac{\delta}{\xi}$$

δ と ξ とは濃度によつて同じ様に變る故に濃度が變つても τ 従つて φ が一定である。流体弾性は温度の上昇と共に小さくなる。これは温度が高くなると φ が小さくなることを示す。これと同じ考へで前の流動異方性を見ると、以前の考へ方によれば速度落差による内部摩擦により粒子が一定の方向を取りその爲に異方性が現はれるとした

のであるが、今の考へ方によれば流体弾性によりゼルの Element は變形を受け、その長くなつた方向が即ち異方性の方向である。而して矩形の切口を有する管を流す場合は施回法による場合に比して速度落差が遙かに大きい。それ故に可成り若いゼルでも粒子が殆ど長い軸をもつて流れの方向に並んでゐると考へられる。斯く重屈折及び Dichroismus と渦動十字の二つの現象が同様に考へられるにも拘らず、両者の温度係数が何故に異なるかと言ふに前者は主として V_2O_5 ゼルの粒子の大きさによつて變化するに反し後者に於ては變形の大きさが關係して来る爲であらう。この考察は如何なる範圍にまで一般のゼルに當てはまるかは未だよくわからない。

前に述べた如く Stapelfeldt⁽⁴⁾ は V_2O_5 に就て重屈折並びに Dichroismus によりゼルの老熟度を測つた際にゼルを作る材料 NH_4VO_3 の性質が非常に深い關係を持つことを見出した。そこで Freundlich 及び Danneberg⁽⁵⁾ は不純物含有が老熟に如何なる影響を及ぼすかを究め、それによつて老熟による流動異方性の原因を求めやうとしたのである。

最初は NH_4VO_3 の中に磷酸が多い程老熟が遅い様に見えたが、定量的に行つた實驗の結果は、磷酸の量は老熟には殆ど影響ない事を示してゐる。普通 NH_4VO_3 の中の不純物としては、磷酸、砒素酸、硅酸及び加里等がある。この砒素酸が磷酸とは反對に大影響を及ぼす。第七圖に示す如く極少量の砒



第七圖

(94)

(城野和三郎) ゴルの流動による異方性に就て

素酸も殆ど全く老熟を止める。圖中曲線上の數字は Millimol/Liter で表はした As_2O_5 の濃度である。

この現象から見れば前に Zocher が考へた様な規則的凝結が老熟の時間的経過に對應するものではない。凝結ならば斯かる小さい濃度の砒素酸が大影響を及ぼすことは有り得ない。一方又ゴルの粒子の電氣泳動速度は砒素酸を加へてもあまり變らない。又 V_2O_5 ゴルの場合は砒素酸を含むと否とに拘らず電解質を加へてもあまり影響がない。食鹽の如き電解質を加へると、最初少しく重折の値が高くなり、後には却つて小さくなる。これ等の點から見ても老熟の経過は凝結とは考へられない。若し強ひて凝結と考へるならば電解質を加へた際に最初速度が大きくなるのは規則的凝結を意味し後の遅くなるのは、最初不規則に凝結した粒子の可動性の減少によると見なければならぬ。併しながら結晶成生と見れば非常に小さい V_2O_5 粒子は先づ溶けて、それが大きな V_2O_5 粒子の上に沈澱するとすればよい。砒素酸を加へると、これがゴルの粒子に吸着せられて、爲に結晶速度が小さくなると考へれば自然である。斯く考へることは Stapelfeldt の老熟速度が二次反應式で表はされる事實ともよく一致する。Marc の研究によれば溶解速度は結晶速度よりも大である。而して Marc は結晶速度は次の二次反應式で表はされることを見出した。

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \quad (8)$$

こゝに a は結晶し得る溶質の總量、 x は結晶した量である。従つて V_2O_5 の老熟の経過と比較すれば $x = S\Delta$, $a = S\Delta_\infty$

故に $k_s = \frac{k'}{s} = \frac{1}{t} \frac{\Delta}{\Delta_\infty(\Delta_\infty - \Delta)}$, 即ち(1)式を得る。實驗の結果は

この式が砒素酸の有る時も無い時もよく事實と一致する事を示して

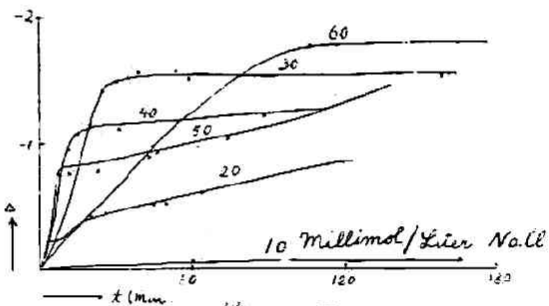
る。

老熟に対する砒素酸の影響に就ては一般の吸着の式が當てはまる

$$\ln \frac{k_0}{k} = \kappa \alpha = \kappa \lambda C^{\frac{1}{n}} = \kappa' C^{\frac{1}{n}}$$

k_0 , k は夫々砒素酸を含まない場合及び或一定量含んでゐる場合の老熟速度恒数, α は吸着された砒素酸の量, C は平衡濃度, κ , α , n は恒数である。温度係数 4 といふ様な値は凝結とは考へられない。所が析出する結晶が温度によつて非常に溶解度の異なる場合の如く結晶速度には斯かる温度係数を持つことが有り得る。

この様な説明は以前 Zocher 等の得た實驗結果即ち重屈折は規則的凝結の爲粒子の大きくなる事によつて起ると言ふのと矛盾する様である。事實 V_2O_5 と Benzopurpurin とは重屈折の現はれる條件が異なる様である。そこで Faeundlich⁽²⁾ は Dannenberg と共に Benzopurpurin に就て定量的測定を行つたのである。流動法により重屈折を測つて第八圖に示す結果を得た。第八圖の曲線を見ると Zocher⁽³⁾ の結果と一致してゐる。Zocher はこの現象を不規則凝結と規則的凝結との速度の



第八圖

關係に歸したことはそれでよいがこの曲線を定量的に説明するには尙不充分である。第八圖の曲線は二つの部分から成つてゐる。この二つの部分が共に電解質の影響を受ける故に何れも凝結が起るのであらう。先づ個々の粒子が二個集るのが第一の部分であつて、それか

(96)

(城野和三郎) ゾルの流動による異方性に就て

ら多くの粒子の集つたものが出来るのがその後の経過である。而して第二の場合に一部分規則的凝結をやる故に重屈折に影響して来るのであると考へる。Benzopurpurin ゾルを限外顕微鏡で見れば最初は殆ど球狀の粒子を時間が経つと共に長い粒子が段々多くなつて来るのを認める。重屈折の時間的経過は又温度によつて著しく異なる。殊に煮沸状態に熱せられた溶液は重屈折を示さず、その中では Benzopurpurin は殆ど分子狀に溶けてゐる。

最後に V_2O_5 と Benzopurpurin の重屈折を一緒に考へると、兩方共重屈折に與かるのは細長い粒子の平行配列である。 V_2O_5 の場合は元來存在する粒子は重屈折にはあまりに小さく、それが時間が経つと共に大きな結晶に成長する。その結晶が規則的凝結により平行な棒狀のものを作る而して凝結速度は結晶速度よりも大きい故にこの場合時間的経過を決めるものは結晶生成である。所が Benzopurpurin に於ては最初から長い粒子があつて、それが更に二次的に規則的凝結によつて長い棒狀のものを作る。これが電解質を加へた場合に起る變化である。故にこの場合時間的経過を決めるものは規則的凝結である。

文 献

- (1) Diesselhorst, Freundlich u. Leonhardt, Elster-Geiter.-Festschrift (1915) s 453
- (2) Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. 98, 293 (1921)
- (3) Freundlich, Schuster u. Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. 105, 119 (1923)
- (4) Freundlich, Stapelfeldt u. Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. 114, 161, (1924)
- (5) Freundlich, Stapelfeldt u. Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. 114, 190 (1924)
- (6) Mottsmith u. Langmuir, Phys. Rev. (2) 20, 95 (1922)
- (7) Schwedoff, Journ. de Phys. (3) 1, 49 (1892)
- (8) Freundlich, H. u. Dannenberg, A. Zeitschr. f. phys. Chem. 119, 87 (1926)
- (9) Freundlich, H. u. Dannenberg, H. Zeitschr. f. phys. Chem. 119, 96 (1926)